

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-5022

(43)公開日 平成5年(1993)1月14日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 8 C 61/02

識別記号
N L F

庁内整理番号
8215-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数8(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-258888

(22)出願日 平成3年(1991)10月7日

(31)優先権主張番号 特願平2-291872

(32)優先日 平2(1990)10月31日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 山口 桂三郎

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 浦上 達宣

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 山口 彰宏

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(54)【発明の名称】 フェノール重合体の製造方法

(57)【要約】

【構成】 ジシクロペンタジエン1モルに対してフェノール化合物1~20モルを下記式(I)で表されるパーフルオロアルカンスルホン酸触媒を用いて反応させるフェノール化合物とトリシクロデカン基が交互に結合したフェノール重合体の製造方法。

$C_n F_{2n+1} S O_3 H$ (I)

(式中、nは1~8の整数を示す)

【効果】 装置の腐蝕がなく、樹脂中への触媒成分の残存がない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フェノール化合物とジシクロペンタジエンを一般式 (I)



(式中、nは1～8の整数を示す) で表わされるパーフルオロアルカンスルホン酸触媒の存在下で反応させることを特徴とするフェノール重合体の製造方法。

【請求項2】 フェノール化合物とジシクロペンタジエンのモル比が、1～20対1であることを特徴とする請求項1記載のフェノール重合体の製造方法。

【請求項3】 パーフルオロアルカンスルホン酸がトリフルオロメタンスルホン酸であることを特徴とする請求項1記載のフェノール重合体の製造方法。

【請求項4】 パーフルオロアルカンスルホン酸触媒を未反応のフェノール化合物とともに蒸留回収することを特徴とする請求項1記載のフェノール重合体の製造方法。

【請求項5】 回収したフェノール化合物とパーフルオロアルカンスルホン酸触媒を再利用することを特徴とする請求項1記載のフェノール重合体の製造方法。

【請求項6】 未反応のフェノール化合物とパーフルオロアルカンスルホン酸触媒を蒸留回収後、得られたフェノール重合体を水洗することを特徴とする請求項1記載のフェノール重合体の製造方法。

【請求項7】 未反応のフェノール化合物とパーフルオロアルカンスルホン酸触媒を蒸留回収後、得られたフェノール重合体中に残存する微量の酸分をアルカリ土類金属化合物で中和することを特徴とする請求項1記載のフェノール重合体の製造方法。

【請求項8】 アルカリ土類金属化合物がバリウムの水酸化物または炭酸塩であることを特徴とする請求項7記載のフェノール重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフェノール化合物から誘導される重合体の製造方法に関する。このようなフェノール重合体はヘキサメチレンテトラミンのような架橋剤を使用して熱硬化性樹脂として利用される他、エポキシ樹脂の原料や硬化剤にも利用できる。特に近年では、半導体封止剤としての用途が期待されている。

【0002】

【従来の技術】 従来、このようなフェノール重合体の製造方法に関しては (A) 特公昭41-14099号公報、(B) 特開昭47-35000号公報、(C) 特開昭 61-168624号公報、(D) 特開昭63-99224号公報、(E) 特開昭 62-4720号公報、(F) 米国特許 3,336,398号公報、(G) 米国特許 3,536,734号公報および (H) 石油学会誌第27巻、No. 3、(1984年) 207～213ページ等に記載されている。上記公知の製造方法を類別すると、(B)、

(F) および (H) に記載の方法と、(A)、(C)、

(D)、(E)、(G) および (H) に記載の方法とに分類することが出来る。

【0003】 前者の方法は、無触媒でオートクレーブ中200℃以上の温度で反応させる方法であり、これらの製造方法は、オートクレーブ中で加圧下、高温で反応させる必要があるため、装置およびエネルギー的に経費の増大となる。又、高温下で反応を行なうため、原料のジシクロペンタジエンの開裂反応やフェノールを含まない単独重合等の副反応が生起するので、好ましい交互共重合体の生成割合が低下する等の問題がある (土屋等、石油学会誌 第27巻、No. 3 (1984年) 207～209ページ)。

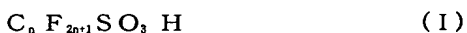
【0004】 又、後者の方法は、フリーデルクラフツ触媒としてルイス酸触媒を使用する方法であり、このフリーデルクラフツ触媒を使用する方法は、主として交互共重合体を製造する方法として開示されている。この反応で、最も好ましい触媒は三弗化ホウ素系触媒であり、公知技術のいずれの場合も使用されている触媒が、専ら三弗化ホウ素およびその錯体である。しかしながら、この三弗化ホウ素系触媒の欠点は、水分の存在や加熱による分解等で極めて腐蝕性の強い物質が生成するので、通常の材質では使用できないことである。また、他のルイス酸触媒を用いた場合にも共通する欠点は、触媒およびその分解物が重合体中に残存することである。このことは、半導体封止剤等の電子材料分野においては重大な欠陥として問題となる。公知技術のうち特開昭63-99224号公報 (D) では、上記問題点を解消するために反応後、溶剤を加えて多量の水で洗浄する方法を提案している。しかしながら、この方法では、触媒成分とともに未反応フェノールを水洗除去しなければならず、溶剤の回収とともに多量のフェノール化合物を含む洗浄水の無公害化が必要となってくる。このように、公知の三弗化ホウ素に代表されるルイス酸触媒を使用する方法では、得られる重合体の品質や製造上に多くの問題点があるため工業的に製造するには非常に難しい状況である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、フェノール化合物とジシクロペンタジエンとを反応させて、エポキシ樹脂や半導体封止剤分野で利用可能な交互共重合体を主成分とする樹脂を提供することであり、更には、得られる重合体の品質が良好で、反応装置に問題を生じない製造方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、これらの目的を解消するため、鋭意検討した結果、本発明を完成させたものである。即ち、本発明は、フェノール化合物とジシクロペンタジエンを、一般式 (I)



(式中、nは1～8の整数を示す) で表わされるパーフルオロアルカンスルホン酸触媒の存在下で反応させることを特徴とするフェノール重合体の製造方法である。

【0007】本発明の方法によれば、得られるフェノール重合体の品質が優れ、従来問題となっていた触媒成分の残存に伴うイオン性不純物を全く含まない良質な重合体が得られ、そのうえ、製造上、装置の腐食に伴う材質上の問題もなく、また、触媒の繰り返し使用が可能である等、有用なフェノール重合体を工業的に製造することが出来る。

【0008】本発明の方法で使用する触媒のパーフルオロアルカンスルホン酸は、一般式(I)で表されるものであり、具体的には、トリフルオロメタンスルホン酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$)、ペンタフルオロエタンスルホン酸($\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{H}$)、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸($\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_3\text{H}$)、ノナフルオロブタンスルホン酸($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{H}$)、ウンデカフルオロペンタンスルホン酸($\text{C}_5\text{F}_{11}\text{SO}_3\text{H}$)、トリデカフルオロヘキサンスルホン酸($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{H}$)、ペンタデカフルオロヘプタンスルホン酸($\text{C}_7\text{F}_{15}\text{SO}_3\text{H}$)およびヘプタデカフルオロオクタンスルホン酸($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{H}$)が挙げられる。工業的にはトリフルオロメタンスルホン酸が好ましい。

【0009】パーフルオロアルカンスルホン酸は、一般に超強酸として分類されており(小林、有機合成化学第33巻 第11号(1975年) 861~862ページ)、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸の酸強度(H_0)は硝酸の42.7倍であり、硫酸(酸強度は硝酸の30倍)よりも大巾に強い。このため、本発明の方法において、これらの触媒の使用量は微量でよい。具体的には、全原料に対して、0.001~1.0重量%、好ましくは0.01~0.25重量%の範囲である。このような微量の使用量では、殆どの場合、たとえ触媒が重合体中に残存しても問題とならない程度である。その上、トリフルオロメタンスルホン酸では、その沸点が、一般に原料のフェノール化合物の沸点よりも低いので、未反応原料を回収する際に同時に除去できる。しかも、回収されたトリフルオロメタンスルホン酸は回収フェノール化合物とともに再利用できる利点がある。

重量減少率(%)

SUS304: 0.045

SUS316: 0.048

この結果、試験条件が170℃の過酷な条件にもかかわらず、1年間の腐蝕速度が0.026~0.028mmと低い水準であり、また、テストピースの表面状態も良好であり、これらの材料は本発明の方法で使用可能と判定される。

【0013】本発明の方法で使用するフェノール化合物は、一価または二価フェノール、およびビスフェノール、トリスフェノール等が挙げられる。具体的には、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-イソプロピルフェノール、p-n-プロピルフェノール、p-sec-ブチルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、p-クロロフェノール、o-プロモ

する。

【0010】又、得られるフェノール重合体中のイオン性不純物がより厳密に問題とされる場合には、未反応原料等を真空蒸留で除去した後、溶剤を加えて溶解し、水洗分液して除去する方法、また、水洗する以外の方法としては、フェノール重合体中に残存する微量の酸性物質を中和する方法が採られる。中和する方法で使用される化合物は、バリウム、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属の酸化物、炭酸塩、水酸化物であり、具体的には、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、水酸化マグネシウムまたは水酸化バリウム等であり、得られるフェノール重合体を半導体封止剤用途に使用する場合、バリウム化合物が好ましく、特に好ましくは炭酸バリウムまたは水酸化バリウムである。これら中和剤の使用量は、反応で使用される触媒と当量以下であるが、通常は大部分の触媒が回収されることから1/5当量程度使用される。

【0011】本発明の方法に適用できる反応装置としては、ガラス製またはガラスライニング装置、SUS304、SUS316等の汎用材質から成る装置が使用できる。これは、従来から用いられていた三弗化ホウ素系触媒が、いずれの反応器材質に対しても腐蝕が大きいため使用に耐えないのに対して大きな利点である。

【0012】本発明の方法を工業的に実施するために、つぎの様なSUS材の腐蝕試験を行った。

試験材料: SUS304 テストピース

SUS316 テストピース

浸漬液: フェノール100g、トリフルオロメタンスルホン酸触媒0.128gに対して、ジシクロペンタジエン28.2gを用いて反応させた反応原液

腐蝕試験条件: 170℃×120時間

試験結果: 170℃×120時間

腐蝕速度(mm/year)

0.026

0.028

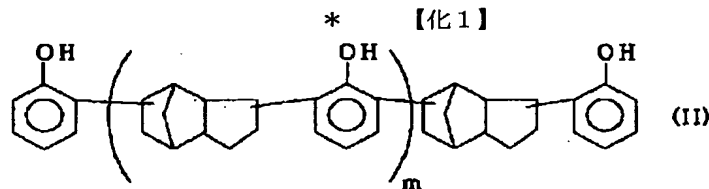
フェノール、p-プロモフェノール、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-チオジフェノール、ジヒドロキシジフェニルメタンおよびトリスヒドロキシフェニルメタン等が挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

【0014】本発明の方法において、前記フェノール化合物の使用割合は、ジシクロペンタジエン1モルに対して1~20倍モル、好ましくは1.3~10倍モルの範囲である。反応は通常、無溶媒下で加熱重合させる方法が一般的であるが、反応に不活性な溶媒を使用して行なっても何ら不都合はない。使用可能な溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、1,2-ジク

ロルエタン、1,1,2-トリクロルエタン、モノクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。反応温度は20～200℃、好ましくは40～160℃の範囲である。反応時間は2～50時間である。

【0015】本発明の方法における反応の実施態様は、一般的には、触媒を含む全原料を一括装入して、そのまま所定の温度まで昇温する方法であり、好ましくは、触媒を含むフェノール化合物に、所定の温度でジシクロペンタジエンを滴下させながら反応させる方法がよい。反応の進行は高速液体クロマトグラフィーにより追跡できる。反応終了後、未反応原料および触媒を真空蒸留により回収した後、そのまま排出して重合体を得るか、または、トルエン、メチルイソブチルケトン等を加えて溶解させた重合体溶液を水洗後、脱溶媒して重合体を得てもよい。

【0016】



その組成 (Area%) は以下のとおりであった。

【0018】フェノール 0.3%

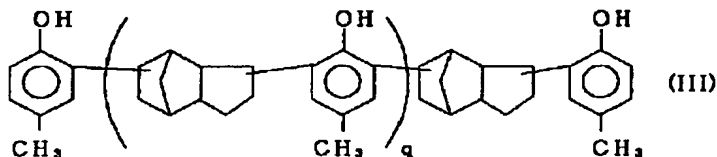
| | |
|-------|-------|
| m = 0 | 47.2% |
| m = 1 | 27.0% |
| m = 2 | 14.6% |
| m ≥ 3 | 10.9% |

収量1003 g

軟化点はJIS-K-2548による環球法で測定した結果、103℃であり、水酸基当量は174.7 g/eqであった。なお、反応器には見た目では何ら変化は認められなかった。

【0019】実施例2

ガラス製反応器にp-クレゾール 270 g (2.5モル) と触媒のペンタフルオロエタンスルホン酸 0.5 g を装入し、攪拌しながら昇温して90℃に保った。ついで、これにジシクロペンタジエン 132.2 g (1モル) を4時間か※



| | |
|-------|-------|
| q = 0 | 31.5% |
| q = 1 | 23.0% |
| q = 2 | 15.6% |
| q = 3 | 12.2% |
| q ≥ 4 | 17.7% |

水酸基当量は205 g/eqであった。なお、分液した水層のpHは6.1であり、反応器には見た目では何ら変化は認められなかった。

【0021】実施例3

*【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

温度計、攪拌装置を付したガラス製反応器にフェノール 1645 g (17.5モル) と触媒のトリフルオロメタンスルホン酸 1 g を装入し、攪拌しながら昇温して120℃に保った。ついで、これにジシクロペンタジエン 463 g (3.5モル) を5時間かけて滴下した。滴下後、同温度で5時間熟成を行なって反応を終了した。次に、この粘稠な反応溶液を真空下で内温160℃まで昇温し、未反応のフェノール等を蒸留回収したのち、ただちに排出して放冷した。得られた暗赤色の重合体塊はフェノールとジシクロペンタジエンの共重合体であり、GPCで測定したところ一般式 (II) (化1) で表わされる重合体であった。

【0017】

【化1】

※けて滴下した。滴下後、90～100℃の温度範囲で5時間熟成を行なって、反応を終了した。次に、この粘稠な反応溶液を、真空下で内温160℃まで昇温し、未反応のp-クレゾール等を蒸留回収した。この蒸留残渣にトルエン 500 g を注加して均一溶液とし、攪拌下で水 500 g を加えた。1時間還流状態を保ったのち静置したところ2層に分液した。下層の水層を抜き取り、上層のトルエン層から真空下でトルエンを留去させた。ただちに、排出して放冷したところ、茶褐色重合体塊が得られた。収量は280 gで、JIS-K-2548による環球法で測定した軟化点は128℃であった。実施例1と同様にGPCにより分析した結果、一般式 (III) (化2) で表わされる重合体であり、その組成 (Area%) は以下の通りであった。

【0020】

【化2】

SUS304製50 l容の反応器に、フェノール 28.2 kg (300モル) および触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸 25 g を装入し、内温を42℃に保った。つぎに、滴下装置によりジシクロペンタジエン 4.95 kg (37.5モル) を攪拌下で2.5時間かけて滴下装入した。装入後、内温50℃で2時間攪拌を行った後、加熱昇温して、120℃に保った。同温度で2時間熟成を行った後、更に加熱昇温して150℃に保った。同温度で、3時間熟成を行って反応を終了した。つ

ぎに、この反応溶液からスミス式薄膜蒸留機を用いて未反応原料および触媒成分を回収除去し、式(II)で表わされるフェノール重合体を11.1kg得た。その組成(Area%)をGPCで測定したところ、以下のとおりであった。

【0022】フェノール トレース

| | |
|-----|-------|
| m=0 | 67.7% |
| m=1 | 21.4% |
| m=2 | 7.2% |
| m≥3 | 3.7% |

JIS-K-2548による環球法で測定した軟化点は92℃であり、水酸基当量は170g/eqであった。樹脂中の重金属含有量を原子吸光分析によって求めた結果、Fe: 2.6ppm、Ni: 1ppm以下、Cr: 1ppm以下、Mn: 1ppm以下であった。この樹脂の抽出水電気導度を次記の方法で求めた。即ち、樹脂30gを蒸留水300mlで、95℃で20時間抽出を行い、上澄液について電導度計(堀場製作所製DS-8M)を用いて測定した。その結果、抽出水電気導度は、9.2μs/cmであった。

【0023】実施例4

実施例3で回収した触媒成分を含むフェノール470g(5モル)をガラス製反応器に仕込み、ジシクロペンタジエン132g(1モル)を用いて実施例1と同様に反応を行った。反応後、未反応フェノール等を蒸留回収し、熔融状態で残渣のフェノール重合体に炭酸バリウム*

* 0.1gを水5gに懸濁させて加えた。この後、再び、減圧状態で揮発分を除去しながら1時間熟成を行って排出した。収量284g、軟化点103.5℃、水酸基当量173g/eqであり、このフェノール重合体の抽出水電気導度は2.1μs/cmであった。

【0024】比較例1

ガラス製反応器にフェノール470g(5モル)と三弗化ホウ素含量26%のフェノール/三弗化ホウ素錯体11.5gとを装入し、攪拌下で90℃まで昇温した。ついで、ジシクロペンタジエン132gを、内温90~100℃の間で4時間かけて滴下した。滴下後5時間熟成を行なって反応を終了した。次にこの粘稠な反応溶液を実施例1と同様にして未反応フェノール等を回収したところ、蒸留の最後の時点で、内容物から白煙の発生が認められた。残査を実施例2と同様にトルエンに溶解後、水洗、分液した。下層の水層のpHは3.2で酸性であった。また、装置の一部に僅かに腐蝕が認められた。

【0025】

【発明の効果】本発明は、有用なフェノール重合体を簡単に製造できる方法を提供する。従来から知られている反応方法では、重合体の品質や装置の腐蝕に伴う材質上の問題があり、工業的に全く製造出来なかった。本発明の方法でこのような問題点を完全に解決し、有用なフェノール重合体を安価に供給できることは産業上の発展に貢献すること大である。